









	EP1157829	Biblio	Desc	Claims
<b>esp@cenet</b>				
	<p><b>Photosensitive composition, original plate using the same for lithographic printing, and method for producing images on original plate</b></p> <p>Patent Number: <input type="checkbox"/> <a href="#">EP1157829</a></p> <p>Publication date: 2001-11-28</p> <p>Inventor(s): WATANABE YASUYUKI (JP); HAYAKAWA EIJI (JP); OE KOJI (JP); SAITO NAOHITO (JP); KOJIMA YASUHIKO (JP)</p> <p>Applicant(s): DAINIPPON INK &amp; CHEMICALS (JP); KODAK POLYCHROME GRAPHICS LLC (US)</p> <p>Requested Patent: <input type="checkbox"/> <a href="#">JP2001330946</a></p> <p>Application Number: EP20010111963 20010521</p> <p>Priority Number (s): JP20000152011 20000523</p> <p>IPC Classification: B41C1/10; B41M5/36</p> <p>EC Classification: <a href="#">B41M5/36S</a>, <a href="#">B41C1/10A</a></p> <p>Equivalents: <input type="checkbox"/> <a href="#">US2002001773</a></p> <p>Cited Documents: <a href="#">EP0773113</a>; <a href="#">EP0997272</a>; <a href="#">EP0945281</a>; <a href="#">EP1038667</a></p> <hr/> <p style="text-align: center;"><b>Abstract</b></p> <hr/> <p>The present invention relates to a lithographic printing plate in which images can be inscribed by laser beams, and which has high resolving power, high sensitivity, and the improved reservation stability, and relates to its image-producing method, and a photosensitive composition which can preferably be used as an original plate for lithographic printing. The photosensitive composition includes an aqueous resin composition including fine particles (a) of a resin having at least one neutralized anionic group and having a heat fusion property, and a water soluble resin (b) having at least one neutralized anionic group, wherein the water soluble resin (b) is included in a range of 1 to 30% by weight, relative to the total weight of the aqueous resin composition; and a substance (c) which absorbs light and generates heat.</p> <hr/> <p style="text-align: center;">Data supplied from the esp@cenet database - I2</p>			
				
				
				
				
				
				
				

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-330946

(P2001-330946A)

(43) 公開日 平成13年11月30日 (2001. 11. 30)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1 2 H 0 2 5
	5 0 5		5 0 5 2 H 0 8 4
B 4 1 C 1/055	5 0 1	B 4 1 C 1/055	5 0 1 2 H 0 9 6
B 4 1 N 1/14		B 4 1 N 1/14	2 H 1 1 4
C 0 8 L 101/12		C 0 8 L 101/12	4 J 0 0 2
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 15 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-152011(P2000-152011)

(22) 出願日 平成12年5月23日 (2000. 5. 23)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(71) 出願人 399053623

コダックポリクロームグラフィックス株式  
会社  
東京都中央区銀座3-15-10

(72) 発明者 齋藤 直人

千葉県佐倉市春路2-27-8

(74) 代理人 100064908

弁理士 志賀 正武 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性組成物およびこれを用いた平版印刷版原版、画像形成方法

## (57) 【要約】

【課題】 レーザー光で画像書き込みが可能であり、高い解像性を有し、高感度であり、かつ保存安定性の良好な平版印刷版原版、その画像形成方法、およびこの平版印刷版原版に好適に用いられる感光性組成物を提供する。

【解決手段】 中和されたアニオン性基を有し、かつ熱融着性を示す樹脂からなる微粒子 (a) と中和されたアニオン性基を有する水溶性樹脂 (b) とからなる水性樹脂組成物であって、水性樹脂組成物中に水溶性樹脂

(b) を1~30重量%含有する水性樹脂組成物、および光を吸収して熱を発生する物質 (c) を含有する感光性組成物；親水性表面を有する支持体表面にこの感光性組成物からなる感光層を設けた平版印刷版原版；およびこの平版印刷版原版の感光層にレーザー光を用いて画像を形成した後、塩基性の水溶液または水を用いて現像する画像形成方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 中和されたアニオン性基を有し、かつ熱融着性を示す樹脂からなる微粒子（a）と、中和されたアニオン性基を有する水溶性樹脂（b）とからなる水性樹脂組成物であって、水性樹脂組成物中に水溶性樹脂（b）を1～30重量%含有する水性樹脂組成物、および光を吸収して熱を発生する物質（c）を含有することを特徴とする感光性組成物。

【請求項2】 前記水性樹脂組成物が、アニオン性基を有し、かつ熱融着性を示す樹脂からなる微粒子（a'）に塩基性化合物を加えることによって得られた水性樹脂組成物であることを特徴とする請求項1記載の感光性組成物。

【請求項3】 前記アニオン性基を有し、かつ熱融着性を示す樹脂からなる微粒子（a'）が、乳化重合により得られた微粒子であることを特徴とする請求項2記載の感光性組成物。

【請求項4】 前記熱融着性を示す樹脂のガラス転移温度が、50～150℃の範囲にあることを特徴とする請求項1ないし3いずれか一項に記載の感光性組成物。

【請求項5】 前記微粒子（a）または微粒子（a'）を構成する樹脂が、樹脂固形分100g当たり35～530ミリのアニオン性基を有する樹脂であることを特徴とする請求項1ないし3いずれか一項に記載の感光性組成物。

【請求項6】 前記中和されたアニオン性基を有し、かつ熱融着性を示す樹脂からなる微粒子（a）が、内部架橋された微粒子であることを特徴とする請求項1ないし5いずれか一項に記載の感光性組成物。

【請求項7】 親水性表面を有する支持体表面に、請求項1ないし6いずれか一項に記載の感光性組成物からなる感光層を設けたことを特徴とする平版印刷版原版。

【請求項8】 請求項7記載の平版印刷版原版の感光層にレーザー光を用いて画像を形成した後、塩基性の水溶液または水を用いて現像することを特徴とする画像形成方法。

【請求項9】 前記レーザー光として、760～3000nmの範囲に最大強度を有するレーザー光を用いることを特徴とする請求項8記載の画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、オフセット印刷分野で使用される平版印刷版原版に関し、特に、コンピューター等によるデジタル信号から直接製版できる、いわゆるコンピューター・トゥ・プレート（CTP）版として用いられる平版印刷版原版、その画像形成方法、およびこのような平版印刷版原版の感光層に好適に用いられる感光性組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、コンピューター画像処理技術の進歩

に伴い、デジタル信号に対応した光照射により直接感光層に画像を書き込む方法が開発されている。本システムを平版印刷版に利用し、銀塩マスクフィルムへの出力を行わずに、直接版材に画像を形成するコンピューター・トゥ・プレート（CTP）システムが注目されている。光照射の光源として、近赤外または赤外領域に最大強度を有する高出力レーザーを用いるCTPシステムは、コンパクトな高出力のレーザーの入手が容易であること、短時間の露光で高解像度の画像が得られること、その方法に用いる版材が明室での取扱いが可能であること、などの利点を有している。

【0003】 こうしたシステムにおいて、潜像を現像する前の加熱処理を必要としない版材として、特開平9-171249号公報および特開平11-268225号公報には、疎水性樹脂微粒子とアルカリ可溶性樹脂または親水性結合材とからなる画像形成材料を用いた平版印刷版原版の製版方法が開示されている。

【0004】 しかしながら、疎水性樹脂微粒子とアルカリ可溶性樹脂または親水性結合剤の総量に対して疎水性樹脂微粒子の割合が多い場合は、樹脂微粒子が疎水性であるため、現像液に対する溶解性が充分でなく、非画像部が完全に除去できず、印刷物に汚れが生じるという問題があった。また、疎水性微粒子とアルカリ可溶性樹脂または親水性結合剤の総量に対してアルカリ可溶性樹脂または親水性結合剤が多い場合は、現像時に画像部までもが除去され、画像欠損が生じると同時に、平版印刷版原版を高温高湿下で長期保存すると、現像性の低下が見られるといった問題もあった。

【0005】 また、特開平11-271962号公報には、アルカリ可溶性樹脂からなる第1層の上に熱溶解性樹脂微粒子からなる第2層を設けた平版印刷版原版の製版方法が開示されている。しかしながら、非画像部をアルカリ現像液で除去する際、画像部の下に位置する第1層に該現像液が浸透し、アルカリ可溶性樹脂が溶解し、粒子融着により形成された画像部も同時に除去されて、画像欠損が生じるという問題があった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 よって、本発明が解決しようとする第一の課題は、レーザー光で画像書き込みが可能であり、画像欠損がなく、高い解像性を有し、非画像部の現像性が良好で、高感度であり、かつ高温高湿下での保存により現像性が低下しない、より実用的な平版印刷版原版、その画像形成方法、およびこの平版印刷版原版に好適に用いられる感光性組成物を提供することである。また、本発明が解決しようとする第二の課題は、上記第一の課題を満たし、さらに、コンピューター等のデジタル信号から直接製版可能であり、潜像を現像する前の加熱処理を必要としない、実用的なコンピューター・トゥ・プレート（CTP）用の平版印刷版原版を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく、鋭意検討を重ねた結果、感光性組成物を形成する水性樹脂組成物としてアニオン性基を有し、かつその一部または全部が中和された樹脂微粒子、および、アニオン性基を有し、かつその一部または全部が中和された水溶性樹脂を併用することによって、該感光性組成物を用いた平版印刷版原版が、画像部の画像欠損のない良好な画像を形成し、また、非画像部の汚れがない良好な現像性を示すことを見いだした。さらに、水性樹脂組成物中の水溶性樹脂量を調整することによって、高温高湿下での保存により現像性が低下しない、より実用的な感光性組成物が得られることを見いだした。

【0008】また、アニオン性基を有する樹脂微粒子を塩基性化合物でその一部または全部を中和することによって、水溶性樹脂が生成することを見だし、さらに、中和に使用する塩基性化合物の量を調整することによって、水溶性樹脂量を容易に調整でき、保存安定性が良好な感光性組成物が得られることを見いだした。さらにまた、親水性表面を有する支持体表面上に、該感光性組成物からなる感光層を形成することによって、実用的な平版印刷版原版が得られることを見だし、本発明に至った。

【0009】すなわち、本発明の感光性組成物は、中和されたアニオン性基を有し、かつ熱融着性を示す樹脂からなる微粒子(a)と、中和されたアニオン性基を有する水溶性樹脂(b)とからなる水性樹脂組成物であって、水性樹脂組成物中に水溶性樹脂(b)を1~30重量%含有する水性樹脂組成物、および光を吸収して熱を発生する物質(c)を含有することを特徴とする。また、前記水性樹脂組成物は、アニオン性基を有し、かつ熱融着性を示す樹脂からなる微粒子(a')に塩基性化合物を加えることによって得られた水性樹脂組成物であることが望ましい。また、前記アニオン性基を有し、かつ熱融着性を示す樹脂からなる微粒子(a')は、乳化重合により得られた微粒子であることが望ましい。

【0010】また、前記熱融着性を示す樹脂のガラス転移温度は、50~150℃の範囲にあることが望ましい。また、前記微粒子(a)または微粒子(a')を構成する樹脂が、樹脂固形分100g当たり35~530ミリモルのアニオン性基を有する樹脂であることが望ましい。また、前記中和されたアニオン性基を有し、かつ熱融着性を示す樹脂からなる微粒子(a)は、内部架橋された微粒子であることが望ましい。

【0011】また、本発明の平版印刷版原版は、親水性表面を有する支持体表面上に、本発明の感光性組成物からなる感光層を設けたことを特徴とする。また、本発明の画像形成方法は、本発明の平版印刷版原版の感光層にレーザー光を用いて画像を形成した後、塩基性の水溶液または水を用いて現像することの特徴とする。また、本発

明の画像形成方法においては、前記レーザー光として、760~3000nmの範囲に最大強度を有するレーザー光を用いることが望ましい。

## 【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体的に説明する。中和されたアニオン性基を有し、かつ熱融着性を示す樹脂からなる微粒子(a)(以下、微粒子(a)とも記す)およびアニオン性基を有する水溶性樹脂(b)

(以下、水溶性樹脂(b)とも記す)からなる水性樹脂組成物は、水性樹脂組成物を構成する微粒子(a)および水溶性樹脂(b)がともにアニオン性基を有するので、アルカリ性水溶液(現像液)に可溶である。そのため、このような水性樹脂組成物を含有する感光性組成物からなる感光層の非画像部は、現像液によって良好に除去される。また、水性樹脂組成物を構成する微粒子(a)および水溶性樹脂(b)が、ともに、その一部または全部が中和されているので、水中に安定に分散、溶解する。そのため、このような水性樹脂組成物は、沈降物もなく経時的に安定である。

## 【0013】一方、光を吸収して熱を発生する物質

(c)は、光照射によって受けた光エネルギーを熱エネルギーに変換するものである。また、微粒子(a)は、光を吸収して熱を発生する物質(c)から発生した熱により、熱的に溶融、融着して変性して、現像液に対する溶解度が著しく低下する。よって、本発明の感光性組成物を感光層に用いた平版印刷版原版に、光エネルギーを画像様に照射することによって潜像が形成され、これを現像液で現像することで画像が形成される。

【0014】中和されたアニオン性基を有し、かつ、熱融着性を示す樹脂からなる微粒子(a)は、発生した熱により効率よく熱変性を行うために、その平均粒子径は0.01~15マイクロメートルである必要があり、概ね0.05~15マイクロメートルであることが好ましい。平均粒子径が15マイクロメートルより大きい場合は、発生した熱を受けた樹脂微粒子が十分に溶融、融着することができない。また、平均粒子径が0.01マイクロメートルより小さい場合には、本発明における中和されたアニオン性基を有する水溶性樹脂(b)の範疇に入る。例えば、平均粒径0.02マイクロメートルの比較的にブロードな粒径分布を有する微粒子では、水溶性樹脂(b)の含有量が高くなり、本発明における微粒子(a)としては使用できない。しかしながら、平均粒子径が小さくても、その粒子径分布が極めてシャープであり、本発明で規定する水溶性樹脂(b)の含有量が30重量%以下であり、微粒子(a)および水溶性樹脂(b)がともに中和されたアニオン性基を有していれば、本発明の水性樹脂組成物としてそのまま使用することができる。

【0015】微粒子(a)のアニオン性基としては、例えば、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、硫酸

基などが挙げられる。これらの中でも、導入の容易さからカルボキシル基の使用が好ましい。アニオン性基の導入量は、樹脂固形分100g当たり35ミリモルから530ミリモルの範囲にあることが好ましい。アニオン性基が樹脂固形分100g当たり35ミリモル未満では、現像液に対しての溶解性が低く、非画像部の除去が困難になり、また、アニオン性基が樹脂固形分100g当たり530ミリモルを超えると、実質的に微粒子(a)の合成が困難となる。微粒子(a)のアニオン性基の導入量は、潜像形成後のアルカリ溶液による非画像部除去、あるいは保存安定性に大きく影響するため、後述する水溶性樹脂(b)との構成比等を考慮し、その導入量には配慮が必要である。

【0016】微粒子(a)は、レーザー照射によって発生する熱により微粒子が相互に溶融、融着する。したがって、より少ないエネルギーで溶融、融着するために、微粒子(a)のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は、低いことが好ましい。具体的には、微粒子(a)のT<sub>g</sub>は、20~150℃の範囲にあることが好ましい。微粒子(a)のT<sub>g</sub>が20℃未満であれば、室温での保存時に微粒子(a)同士の溶融、融着が進行し、現像性の低下をもたらす。T<sub>g</sub>が150℃を超えると、熱による微粒子(a)同士の溶融、融着には高エネルギー量の照射が必要となり、実質的ではない。

【0017】また、微粒子(a)のT<sub>g</sub>が50℃未満の場合、支持体上に塗布された感熱層を、加熱乾燥することが困難となり、また、長期保存の際、微粒子(a)同士の溶融、融着により現像性の低下をもたらす。よって、微粒子(a)のT<sub>g</sub>は、50~150℃の範囲にあることがより好ましい。

【0018】微粒子(a)の製造法としては、例えば、塊状の高分子を粉碎して微粒子を得る粉碎法；乳化剤を用いて樹脂を乳化させる乳化法、転相乳化法、乳化重合法などが挙げられる。これらいずれの方法であっても、目的とする微粒子(a)を得ることができ、その製造法は特に限定はされない。

【0019】乳化重合法に用いる乳化剤は、平版印刷版原版の感度やインキ付着性等に影響を与える。そのため、乳化重合法に用いる乳化剤の種類および量には配慮が必要である。しかしながら、乳化重合法は、以下の理由などから、本発明における微粒子(a)、およびアニオン性基を有し、かつ熱融着性を示す樹脂からなる微粒子(a')の製造法として優れている。(1)アニオン性基、あるいは、その他の官能基を有する重合性モノマーを使用することによって、微粒子にアニオン性基、あるいは、その他の官能基を容易に導入できる、(2)T<sub>g</sub>の制御が容易である、(3)後述する方法で水溶性樹脂(b)の含有量を容易に調整できる。

【0020】中和されたアニオン性基を有し、かつ熱融着性を示す樹脂からなる微粒子(a)は、アニオン性基

を有し、かつ熱融着性を示す樹脂からなる微粒子

(a')を塩基性化合物で中和することによって容易に得ることができる。

【0021】以下、乳化重合法による、微粒子(a)および微粒子(a')の製造法について詳述する。微粒子(a')は、アニオン性基を有する重合性モノマーを、必要に応じて他の重合性モノマーとともに、乳化重合することによって得ることができる。アニオン性基を有するモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸、ソルビン酸、マレイン酸モノブチルなどのマレイン酸モノアルキル類、イタコン酸モノアルキル類等のカルボキシル基を有する重合性モノマー；メタアリルスルホン酸などのスルホン酸基を有する重合性モノマー；リン酸基を有する重合性モノマー；硫酸エステル基を有する重合性モノマーなどが挙げられる。これらの中でも、他の重合性モノマーとの共重合の容易さ等から、カルボキシル基を有する重合性モノマーの使用が好ましく、特に、アクリル酸、メタクリル酸が好ましく用いられる。

【0022】他の重合性モノマーとしては、例えば、スチレン、ヒドロキシスチレン、アクリロニトリル、アクリルアミド、アクリルアミド誘導体(N-オクチルアクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド等)、(メタ)アクリル酸エステル類((メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等)、アミノエチル(メタ)アクリレート類(ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等)、酢酸ビニル等が挙げられる。これらは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0023】他の重合性モノマーとして、2官能以上の反応性モノマーを使用することによって、内部架橋された微粒子を得ることができる。このような内部架橋された微粒子は、印刷耐性・保存安定性の向上、感度の調整等に利用できる。このようなモノマーとしては、例えば、ジビニル化合物、ジ(メタ)アクリレート化合物、トリ(メタ)アクリレート化合物、テトラ(メタ)アクリレート化合物、ジアリル化合物、トリアリル化合物、テトラアリル化合物などが挙げられ、より具体的には、ジビニルベンゼン、ジビニルアジペート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチルジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、

トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリットリ(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート、トリアリルジシアヌレート、テトラアリルオキシエタン、アリル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0024】乳化重合に使用される開始剤としては、公知の物が使用でき、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩、過酸化水素-金属塩、有機過酸化物-金属塩、有機過酸化物-脂肪酸または脂環式ポリアミン化合物、有機過酸化物-ジメチルアニリン、重クロム酸カリ-金属酸化物などのレドックス系開始剤、芳香族ジアミノ化合物、芳香族ジアゾチオエーテル化合物、芳香族ジアゾキシ化合物、脂肪酸ジアゾ化合物などのアゾ化合物などが挙げられる。

【0025】乳化重合に使用される乳化剤としては、公知の物が使用でき、例えば、脂肪酸塩(ラウリン酸カリウム、ミリスチン酸カリウム、ステアリン酸カリウム等)、スルホン酸塩(セチルスルホン酸ナトリウム等)、アルキル硫酸塩(ドデシル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等)、アルキルアリルスルホン酸塩(ドデシルトルエンスルホン酸ナトリウム等)、ジアルキルスルホコハク酸塩(ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム等)等のアニオン性界面活性剤; アルコキシポリ(エチレンオキシド)エタノール類化合物、アルキルフェノキシポリ(エチレンオキシ)エタノール類化合物、アルコキシ(エチレンオキシ)エタノールエステル類化合物、アルコキシセルロース類化合物等の非イオン性界面活性剤; アルキルアンモニウム塩(ドデシルアンモニウムアセテート等)、第3アミン塩(ヘキサデシルトリメチルアンモニウムアセテート等)、アルキルピリジニウム塩等のカチオン性界面活性剤が挙げられる。

【0026】微粒子(a')は、公知慣用の乳化重合法により合成することができる。例えば、水に、所定の重合性モノマーと乳化剤を加えて、乳化したのち、不活性ガス雰囲気下、必要に応じて加熱下で、開始剤を添加して重合すればよい。あるいは、水に、所定の重合性モノマーと界面活性剤の混合物、および、開始剤を滴下し、不活性ガス雰囲気下、必要に応じて、加熱下で重合すればよい。

【0027】微粒子(a')を中和する際に用いられる塩基性化合物としては、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、ジ-n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、エチレンジアミンの如きアミン化合物; 水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、アンモニアの如き無機のアルカリ化合物などが挙げられる。この微粒子(a')

の中和の工程によって、アニオン性を有し、かつ熱融着性を示す樹脂からなる微粒子(a)とともに、後述する水溶性樹脂(b)が同時に生成する。その際、生成する水溶性樹脂(b)の量は、使用する塩基性化合物の種類、量によって変化する。

【0028】中和されたアニオン性を有する水溶性樹脂(b)とは、アニオン性を有し、かつその一部または全部が中和された水溶性樹脂であって、その水溶液が透明であり、かつ高重力加速下で樹脂が沈降しないものを指す。

【0029】一般に、水溶性樹脂とは、水に均一に溶解する、すなわち、水に溶解した状態で透明になるものを指すが、微粒子も、その粒径が小さくなるにつれて、乳濁色から、半透明、透明となる。そのため微粒子と水溶性樹脂との区別は困難になる。しかしながら、微粒子は、粒径、溶媒の粘度、溶媒の比重、微粒子の比重、重力加速度に応じた終末速度に規定されて沈降する。よって、本発明で用いられる水溶性樹脂(b)は、高重力加速下で沈降しない成分、より具体的には、333万m/sec<sup>2</sup>(34万G)の重力加速下、2時間遠心分離を行って沈降しない成分をいう。

【0030】水溶性樹脂(b)は、樹脂固形分100g当たり53ミリモルから1400ミリモルのアニオン性を有する樹脂を、塩基性化合物でアニオン性基の一部、もしくは、全部を中和し、水溶化することによって得られる。アニオン性基としては、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、硫酸基などが挙げられ、これら中でも、導入の容易さからカルボキシル基の使用が好ましい。また、前述したように、保存安定性を考慮すると、水溶性樹脂(b)のT<sub>g</sub>は、20~150℃の範囲にあることが好ましく、50~150℃の範囲にあることがより好ましい。

【0031】水溶性樹脂(b)は、微粒子(a)の空隙を埋めて、塗膜強度を補強し、耐傷つき性を向上させるものである。また、微粒子(a)と水溶性樹脂(b)から構成される水性樹脂組成物は、光を吸収して熱を発生する物質(c)を微細に分散した状態を保持し、効率的に発熱を行う機能を担う。一方、本発明者らは、水性樹脂組成物中に水溶性樹脂(b)が多量に存在すると、得られた平版印刷版原版の保存安定性の低下をもたらすことを見いだした。すなわち、微粒子(a)および水溶性樹脂(b)からなる水性樹脂組成物における、水溶性樹脂(b)の含有量が多くなると、高温高湿下での保存時に、感光層の非画像部の現像液に対する溶解性の低下をもたらす。

【0032】ここで、水溶性樹脂(b)の含有量は、水性樹脂組成物の水溶液の乾燥固形分比、および水性樹脂組成物の水溶液を333万m/sec<sup>2</sup>(34万G)の重力加速下、2時間遠心分離した上澄み液の乾燥固形分比を、それぞれ測定し、下記(式1)から算出される。

〔水溶性樹脂含有量(重量%) = 上澄み液の乾燥固形分比/水性樹脂組成物水  
溶液の乾燥固形分比 × 100〕

(式1)

【0033】水性樹脂組成物中の水溶性樹脂(b)の含有量は、1~30重量%の範囲にあることが好ましく、1~20重量%の範囲にあることがより好ましい。水溶性樹脂(b)の含有量が1重量%未満である場合には、塗膜強度が低く、表面が傷つきやすい易いといった問題が生ずる。また、30重量%を超えると、高温高湿下での保存時に、現像性の低下をもたらす。

【0034】本発明における水性樹脂組成物は、中和されたアニオン性基を有し、かつ、熱融着性を示す樹脂からなる微粒子(a)に中和されたアニオン性基を有する水溶性樹脂(b)を加えて得ることができる。また、水性樹脂組成物は、先に述べた、アニオン性基を有し、かつ熱融着性を示す樹脂からなる微粒子(a')に塩基性化合物を加えることによって、中和されたアニオン性基を有し、かつ熱融着性を示す樹脂からなる微粒子(a)と中和されたアニオン性基を有する水溶性樹脂(b)を同時に生成させて得ることもできる。すなわち、微粒子(a')に塩基性化合物を加えることによって、樹脂微粒子から水溶性樹脂(b)が抽出され、微粒子(a)と水溶性樹脂(b)が同時に生成される。本手法は、内部が架橋された微粒子でも利用することができる。このような手法は、本発明における水性樹脂組成物を容易に得ることができ、水溶性樹脂(b)の含有量を、塩基性化合物の種類、量により容易に調整できることから好適に用いられる。

【0035】本発明における光を吸収して熱を発生する物質(c)とは、感光層に照射された光を吸収し、熱を発生する物質である。このような物質としては、例えば、種々の顔料または染料が挙げられる。

【0036】本発明で使用される顔料としては、市販の顔料、および、カラーインデックス便覧「最新顔料便覧 日本顔料技術協会編、1977年刊」、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)等に記載されている顔料が利用できる。顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、その他ポリマー結合色素等が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染め付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。

【0037】これらの中でも、特に、近赤外から赤外線領域の光を吸収して効率よく熱を発生し、しかも経済的に優れた物質として、カーボンブラックが好ましく用い

られる。また、このようなカーボンブラックとしては、種々の官能基を有する分散性のよいグラフト化カーボンブラックが市販されており、例えば、「カーボンブラック便覧第3版」(カーボンブラック協会編、1995年)の167ページ、「カーボンブラックの特性と最適配合及び利用技術」(技術情報協会、1997年)の111ページ等に記載されているものが挙げられ、いずれも本発明に好適に使用される。

【0038】これらの顔料は表面処理をせずに用いてもよく、また公知の表面処理を施して用いてもよい。公知の表面処理方法としては、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート等の反応性物質を顔料表面に結合させる方法などが挙げられる。これらの表面処理方法については、「金属石鹸の性質と応用」(幸書房)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)に記載されている。

【0039】本発明で使用する顔料の粒径は、0.01~15マイクロメートルの範囲にあることが好ましく、0.01~5マイクロメートルの範囲にあることがさらに好ましい。

【0040】本発明で使用される染料としては、公知慣用のものが使用でき、例えば、「染料便覧」(有機合成化学協会編、昭和45年刊)、「色材工学ハンドブック」(色材協会編、朝倉書店、1989年刊)、「工業用色素の技術と市場」(シーエムシー、1983年刊)、「化学便覧応用化学編」(日本化学会編、丸善書店、1986年刊)に記載されているものが挙げられる。より具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラズロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノニンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、インジゴ染料、キノリン染料、ニトロ系染料、キサントゲン系染料、チアジン系染料、アジン染料、オキサジン染料等の染料が挙げられる。これらの染料の中でも、近赤外から赤外線領域の光を吸収するものが特に好ましい。

【0041】近赤外光もしくは赤外光を吸収する染料としては、例えば、特開昭58-125246号公報、特開昭59-84356号公報、特開昭59-202829号公報、特開昭60-78787号公報等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号公報、特開昭58-181690号公報、特開昭58-194595号公報等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号公報、特開昭58-224793号公報、特開昭59-48187号公報、特開昭59-73996号公報、特開昭60-52940号公報、特開昭60-63744号公報等に記載されているナフ

トキノン染料、特開昭58-112792号公報等に記載されているスクワリリウム色素、英国特許第434875号公報に記載されているシアニン染料、米国特許第5156938号明細書に記載されている赤外線吸収剤等が挙げられる。さらに、米国特許第3881924号明細書に記載されている置換されたアリアルペンゾ（チオ）ピリジニウム塩、特開昭57-142645号公報に記載されているトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号公報、特開昭58-220143号公報、特開昭59-146063号公報、特開昭59-146061号公報等に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号公報に記載されているシアニン色素、米国特許第4283475号明細書に記載されているペンタメチンチオピリリウム塩、特公平5-13514号公報、特公平5-19702号公報に記載されているピリリウム化合物、米国特許第4756993号明細書に記載されている赤外吸収染料等が挙げられる。

【0042】本発明における光を吸収して熱を発生する物質(c)は、上記の顔料または染料の中から、後述する光源の特定波長を吸収し、熱に変換できうる適当な顔料または染料を少なくとも1種を選び、水性樹脂組成物に添加することにより使用される。

【0043】光を吸収して熱を発生する物質(c)として顔料を使用する場合、顔料の使用量は、感光性組成物の全固形分に対して、1~70重量%の範囲が好ましく、3~50重量%の範囲が特に好ましい。添加量が1重量%より少ない場合には、光を吸収して熱を発生しても共存する微粒子を溶解するのに十分な熱量とはならず、添加量が70重量%より多い場合には、発生する熱量が多すぎて燃焼や破壊等の現象が起き、画像を形成するのに適当な溶解潜像を形成することが困難となる傾向にあるので好ましくない。

【0044】光を吸収して熱を発生する物質(c)として染料を使用する場合、染料の使用量は、感光性組成物の全固形分に対して、0.1~30重量%の範囲が好ましく、0.5~20重量%の範囲が特に好ましい。染料の使用量が0.1重量%より少ない場合には、光を吸収して熱を発生しても共存する樹脂を溶解するのに十分な熱量とはならず、添加量が30重量%より多い場合には、発生する熱量が実質的に飽和に達して添加の効果が上がらない傾向にあるので好ましくない。

【0045】以下、本発明の感光性組成物を平版印刷版原版に適用する場合について説明する。本発明の平版印刷版原版は、親水性表面を有する支持体表面に、本発明の感光性組成物からなる感光層を設けたものである。ここで、感光層は、光照射により発生した熱を利用することから、感熱性層と称しても構わないが、ここでは便宜上感光層と称する。

【0046】支持体としては、例えば、アルミニウム、

亜鉛、銅、ステンレス、鉄の如き金属板類；ポリエチレングリコールテレフタレート（PET）、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール、ポリエチレンの如きプラスチックフィルム類；合成樹脂を熔融塗布あるいは合成樹脂液を塗布した紙やプラスチックフィルムに金属層を真空蒸着もしくはラミネートなどの技術により設けた複合材料等が挙げられる。これらのうち、特にアルミニウムおよびアルミニウムが被覆された複合支持体の使用が好ましい。

【0047】アルミニウム支持体の表面は、保水性を高め、感光層との密着性を向上させる目的で表面処理されていることが望ましい。そのような表面処理としては、例えば、ブラシ研磨法、ボール研磨法、電解エッチング、化学的エッチング、液体ホーニング、サンドブラスト等の粗面化処理、およびこれらの組合せが挙げられる。これらの中でも、特に電解エッチングの使用を含む粗面化処理が好ましい。電解エッチングの際に用いられる電解液としては、酸、アルカリまたはそれらの塩を含む水溶液あるいは有機溶剤を含む水性溶液が用いられる。これらの中でも、特に、塩酸、硝酸、またはそれらの塩を含む電解液が好ましい。

【0048】さらに、粗面化処理の施されたアルミニウム支持体は、必要に応じて酸またはアルカリの水溶液にてデスマット処理される。このようにして得られたアルミニウム支持体は、陽極酸化処理されることが望ましい。特に、硫酸またはリン酸を含む浴で処理する陽極酸化処理が望ましい。

【0049】また、必要に応じて、米国特許第2714066号明細書、米国特許第3181461号明細書に記載されているケイ酸塩処理（ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム）、米国特許第2946638号明細書に記載されているフッ化ジルコニウム酸カリウム処理、米国特許第3201247号明細書に記載されているホスホモリブデート処理、英国特許第1108559号公報に記載されているアルキルチタネート処理、独国特許第1091433号公報に記載されているポリアクリル酸処理、独国特許第1134093号公報や英国特許第1230447号公報に記載されているポリビニルスルホン酸処理、特公昭44-6409号公報に記載されているホスホン酸処理、米国特許第3307951号明細書に記載されているフィチン酸処理、特開昭58-16839号公報や特開昭58-18291号公報に記載されている親水性有機高分子化合物と2価の金属との塩による処理、特開昭59-101651号公報に記載されているスルホン酸基を有する水溶性重合体の下塗りによる親水化処理、特開昭60-64352号公報に記載されている酸性染料による着色処理、米国特許3658662号明細書に記載されているシリケート電着等の処理を行うことができる。

【0050】また、粗面化処理（砂目立て処理）および



陽極酸化処理後、封孔処理が施されたアルミニウム支持体も好ましい。封孔処理は、熱水、および無機塩または有機塩を含む熱水溶液へのアルミニウム支持体の浸漬、または水蒸気浴等によって行われる。

【0051】本発明の平版印刷版原版は、このような支持体上に、本発明の感光性組成物の塗布液を塗布した後、乾燥させることによって製造することができる。感光性組成物の塗布液は、顔料または染料を水性樹脂組成物の溶液に分散または溶解することによって調製することができる。また、感光性組成物の塗布液は、顔料または染料を水、または水と有機溶剤との混合溶媒に分散または溶解させてから、水性樹脂組成物に配合することによって調製することもできる。

【0052】顔料または染料を分散する際に用いられる分散機としては、公知慣用のものが使用でき、例えば、超音波分散機、サンドミル、アトライター、ボールミル、スーパーミル、ポールミル、インペラー、ディスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー、ペイントコンディショナーなどが挙げられる。また、このとき有機溶剤を併用してもよい。その際には、水と均一に溶解しうる低融点の有機溶剤の使用が好ましく、具体的には、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*t*-ブタノールの如きアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンの如きケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチルの如きエステル類；トルエン、キシレンの如き芳香族炭化水素類が挙げられる。

【0053】このようにして調製された感光性組成物の塗布液には、塗布性向上のための各種助剤、例えば、粘度調整のための各種天然水溶性高分子や合成水溶性高分子、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、エチレングリコール、プロピレングリコール等の水溶性の有機溶剤、各種界面活性剤等を添加することができる。

【0054】感光性組成物の塗布液は、好ましくは塗布液中の固形分比が1～50重量%に調整された後、公知慣用の方法で支持体上に塗布される。塗布方法としては、具体的には、スピンコーター等による回転塗布法、ディップ塗布法、ロール塗布法、カーテン塗布法、ブレード塗布法、エアナイフ塗布法、スプレー塗布法、バーコーター塗布法等が挙げられる。

【0055】上記のようにして支持体上に塗布された感光性組成物の塗布液は、常温で乾燥させることによって感光層となる。より短時間で乾燥させるためには、30～150℃で10秒～10分間、温風乾燥機、赤外線乾燥機等を使用して乾燥させることが好ましい。

【0056】次に、本発明の平版印刷版原版を利用して、印刷版を作成する方法（画像形成方法）について説明する。本発明の平版印刷版原版は、コンピュータ等

からのデジタル画像情報を基に、レーザーを使用して直接版上に画像書き込みができる、いわゆるコンピュータ・トゥ・プレート（CTP）版である。

【0057】本発明で用いられるレーザーの光源としては、発振波長が300nmから950nmまでの各種半導体レーザー、炭酸ガスレーザー（発振波長：10.6nm）、YAGレーザー（発振波長：532nm・1064nm）、エキシマレーザー（発振波長：193nm・308nm・351nm）、アルゴンレーザー（発振波長：488nm）等が挙げられる。いずれのレーザーも、光源の特定波長を吸収し、熱に変換できうる適当な顔料または染料を前述した中から選び、感光性組成物に添加することにより使用できる。

【0058】本発明においては、平版印刷版原版を明室で取り扱うことができることから、近赤外から赤外領域に最大強度を有する高出力レーザーが最も好ましく用いられる。このような近赤外から赤外領域に最大強度を有する高出力レーザーとしては、760nm～3000nmの近赤外から赤外領域に最大強度を有する各種レーザー、例えば、半導体レーザー、YAGレーザー等が挙げられる。

【0059】本発明の平版印刷版原版は、感光層にレーザー光を用いて画像を書き込んだ後、これを現像処理して非画像部が湿式法により除去されることによって、印刷版となる。現像処理に使用される現像液は、水、もしくは、アルカリ性水溶液（塩基性の水溶液）である。

【0060】現像液に用いられるアルカリ剤としては、例えば、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、第二又は第三リン酸のナトリウム、カリウム又はアンモニウム塩、メタケイ酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、アンモニアの如き無機のアルカリ化合物；モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、エチレンジアミンの如き有機のアルカリ化合物が挙げられる。

【0061】現像液中のアルカリ剤の含有量は、0.005～10重量%の範囲が好ましく、0.05～5重量%の範囲が特に好ましい。現像液中のアルカリ剤の含有量が0.005重量%より少ない場合、現像が不良となる傾向にあり、また、10重量%より多い場合、現像時に画像部を浸食する等の悪影響を及ぼす傾向にあるので好ましくない。

【0062】現像液には有機溶剤を添加することもできる。現像液に添加することができる有機溶媒としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸ベンジル、エチレングリコールモノブチルアセテート、乳

酸ブチル、レブリン酸ブチル、メチルエチルケトン、エチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ベンジルアルコール、メチルフェニルカルビトール、*n*-アミルアルコール、メチルアミルアルコール、キシレン、メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、モノクロロベンゼン、などが挙げられる。現像液に有機溶媒を添加する場合の有機溶媒の添加量は、20重量%以下が好ましく、10重量%以下が特に好ましい。

【0063】さらにまた、上記現像液中には必要に応じて、亜硫酸リチウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸マグネシウムの如き水溶性亜硫酸塩；アルカリ可溶性ピラズロン化合物、アルカリ可溶性チオール化合物、メチルレゾルシンの如きヒドロキシ芳香族化合物；ポリリン酸塩、アミノポリカルボン酸類の如き硬水軟化剤；イソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム、*n*-ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、*N*-メチル-*N*-ペンタデシルアミノ酢酸ナトリウム、ラウリルサルフェートナトリウム塩の如きアニオン性界面活性剤やノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、フッ素系界面活性剤等の各種界面活性剤や各種消泡剤を用いることができる。

【0064】本発明の画像形成方法に用いられる現像液には、上記の組成のものが使用されるが、実用上は、市販されているネガ型PS版用またはポジ型PS版用の現像液を用いることができる。具体的には、市販されている濃縮型のネガ型PS版用、あるいはポジ型PS版用の現像液を1～1000倍に希釈したものを、本発明における現像液として使用することができる。

【0065】現像液の温度は、15～40℃の範囲が好ましく、浸漬時間は1秒～2分の範囲が好ましい。必要に応じて、現像中に軽く表面を擦ることもできる。現像を終えた本発明の平版印刷版原版は、水洗および／または水系の不感脂化剤による処理が施される。水系の不感脂化剤としては、例えば、アラビアゴム、デキストリン、カルボキシメチルセルロースの如き水溶性天然高分子；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸の如き水溶性合成高分子、などの水溶液が挙げられる。必要に応じて、これらの水系の不感脂化剤に、酸や界面活性剤等が加えられる。不感脂化剤による処理が施された後、平版印刷版原版は乾燥され、印刷版として印刷に使用される。

【0066】本発明の画像形成方法における一連の工程は、一工程ずつ実施しても勿論よいが、実用的にはこれらの工程を連続して行うことができる自動現像機を使用するのが容易であり、好ましい。この際、本発明の平版印刷版原版は、露光の前後において、特別の安全光を必要とせず、通常の室内光の下で作業を進めることができ

るという特長を有している。また、従来の平版印刷版原版では画像書き込み後、現像前に加熱処理を行い、潜像を形成していたが、本発明の平版印刷版原版では画像書き込み後に加熱処理を必要としないという特長も有している。なお、本発明の感光性組成物は、平版印刷版原版以外にも様々な用途に使用することができる。

【0067】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例の範囲に限定されるものではない。

【0068】なお、以下の実施例において、乾燥固形分比は、試料約1gを130℃の乾燥機で1時間乾燥し、乾燥前後の試料の質量比から求めた。数平均分子量は、ゲル・浸透・クロマトグラフィー（GPC）により測定し、ポリスチレン換算分子量を記載した。水溶性樹脂量は、遠心分離機（ベックマン社製Optima TLX）を用い、10万回転（333万m<sup>2</sup>/sec<sup>2</sup>、34万G）で、試料を2時間処理して樹脂微粒子を沈降させ、上澄みの乾燥固形分比を測定することによって求めた。ガラス転移温度（T<sub>g</sub>）は、示差走査熱量計（DSC）を用いて測定した。保存安定性は、温度60℃、湿度75%の恒温恒湿器に平版印刷版原版を15時間静置し、静置前後の平版印刷版原版を、ポジ用PS版現像液「PD-1」（コダックポリクロームグラフィックス（株）製）1：99希釈溶液を用いて30℃で30秒間浸漬して現像し、現像性の変化の有無を評価した。

【0069】＜合成例1＞（水性樹脂組成物（A）の合成例）

攪拌装置、還流装置、温度計付き乾燥窒素導入管および滴下装置を備えた容量1Lの四つ口フラスコに、蒸留水228g、メチルメタクリレート0.22g、「NEWCOL-560SF」（日本乳化剤（株）製の乳化剤）0.44gを仕込み、よく攪拌混合し、80℃まで昇温した。15分後、フラスコにメチルメタクリレート0.22g、ブチルメタクリレート0.22gを加え、よく混合した。その20分後、過硫酸アンモニウム0.17gを5gの蒸留水に溶かした溶液をフラスコに加えてよく攪拌した。また、その20分後、スチレン34g、メチルメタクリレート83.73g、ブチルメタクリレート37.0g、アクリル酸15.26gおよび「NEWCOL-560SF」1.26gの混合物と、過硫酸アンモニウム0.29gを50gの蒸留水に溶かした溶液とを、各々別の滴下装置で3時間かけて滴下した。滴下後、さらに5時間攪拌を続けることによって、乾燥固形分比が38.5重量%、体積平均粒径が0.089マイクロメートル、カルボキシル基が樹脂固形分100g当たり124.7ミリモル、水溶性樹脂量が0.3重量%のアクリル架橋樹脂微粒子エマルションを得た。以下、これを水性樹脂組成物（A）とする。

【0070】＜合成例2＞（水性樹脂組成物（B）の合

成例)

攪拌装置、還流装置、温度計付き乾燥窒素導入管および滴下装置を備えた容量1 Lの四つ口フラスコに、蒸留水228 g、メチルメタクリレート0.22 g、「NEWCOL-560SF」(日本乳化剤(株)製の乳化剤)0.44 gを仕込み、よく攪拌混合し、80℃まで昇温した。15分後、フラスコにメチルメタクリレート0.22 g、ブチルメタクリレート0.22 gを加え、よく混合した。その20分後、過硫酸アンモニウム0.17 gを5 gの蒸留水に溶かした溶液をフラスコに加えよく攪拌した。また、その20分後、スチレン34 g、メチルメタクリレート81.73 g、ブチルメタクリレート35.59 g、アクリル酸15.26 g、ジビニルベンゼン3.4 gおよび「NEWCOL-560SF」1.26 gの混合物と、過硫酸アンモニウム0.29 gを50 gの蒸留水に溶かした溶液とを、各々別の滴下装置で3時間かけて滴下した。滴下後、さらに5時間攪拌を続けることによって、乾燥固形分比が38.5重量%、体積平均粒径が0.089マイクロメートル、カルボキシル基が樹脂固形分100 g当たり124.7ミリモル、水溶性樹脂量が0.3重量%のアクリル架橋樹脂微粒子エマルションを得た。以下、これを水性樹脂組成物(B)とする。

【0071】<合成例3>(水性樹脂組成物(C)の合成例)

攪拌装置、還流装置、温度計付き乾燥窒素導入管および滴下装置を備えた容量1 Lの四つ口フラスコに、蒸留水228 g、メチルメタクリレート0.22 g、「NEWCOL-560SF」(日本乳化剤(株)製の乳化剤)0.44 gを仕込み、よく攪拌混合し、80℃まで昇温した。15分後、フラスコにメチルメタクリレート0.44 gを加え、よく混合した。その20分後、過硫酸アンモニウム0.17 gを5 gの蒸留水に溶かした溶液をフラスコに加えよく攪拌した。また、その20分後、メチルメタクリレート170 gおよび「NEWCOL-560SF」1.26 gの混合物と、過硫酸アンモニウム0.29 gを50 gの蒸留水に溶かした溶液とを、各々別の滴下装置で3時間かけて滴下した。滴下後、さらに5時間攪拌を続けることによって、乾燥固形分比が38.5重量%、体積平均粒径が0.089マイクロメートル、カルボキシル基が樹脂固形分100 g当たり0.1ミリモル、水溶性樹脂量が0重量%のアクリル架橋樹脂微粒子エマルションを得た。以下、これを水性樹脂組成物(C)とする。

【0072】<合成例4>(水性樹脂組成物(D)の合成例)

合成例1で得られた水性樹脂組成物(A)100 gに、25重量%アンモニア水溶液6 gを加え、よく攪拌することで、乾燥固形分比が38.5重量%、体積平均粒径が0.089マイクロメートル、カルボキシル基が樹脂

固形分100 g当たり124.7ミリモル、水溶性樹脂量が7.7重量%のアクリル架橋樹脂微粒子エマルションを得た。以下、これを水性樹脂組成物(D)とする。

【0073】<合成例5>(水性樹脂組成物(E)の合成例)

合成例2で得られた水性樹脂組成物(B)100 gに、25重量%アンモニア水溶液6 gを加え、よく攪拌することで、乾燥固形分比が38.5重量%、体積平均粒径が0.089マイクロメートル、カルボキシル基が樹脂固形分100 g当たり124.7ミリモル、水溶性樹脂量が7.7重量%のアクリル架橋樹脂微粒子エマルションを得た。以下、これを水性樹脂組成物(E)とする。

【0074】<合成例6>(アクリル水溶性樹脂の合成例)

攪拌装置、還流装置、温度計付き乾燥窒素導入管および滴下装置を備えた容量1 Lの四つ口フラスコに、メチルエチルケトン100 gを仕込み、80℃に昇温した。これに、スチレン20 g、メチルメタクリレート36.19 g、アクリル酸11.55 g、ブチルメタクリレート32.26 gおよび「パーブチルO」(日本油脂(株)製の重合開始剤)2 gをよく混合した溶液を3時間かけて滴下した。滴下後、さらに15時間攪拌を続けることによって重合反応を終了した。得られた樹脂溶液に25重量%のアンモニア水溶液10.9 gを加え、よく攪拌し、次いで、蒸留水400 gを加え水溶液とし、30℃に加熱して、有機溶剤ならびに余剰の水を減圧除去して、乾燥固形分比が25重量%、カルボキシル基が樹脂固形分100 g当たり160ミリモル、重量平均分子量が40000、T<sub>g</sub>が76℃のアクリル水溶性樹脂を得た。以下、これをアクリル水溶性樹脂とする。

【0075】<実施例1>合成例4で得た水性樹脂組成物(D)の水分散体31.2 g、「カーボンブラックMA-100」(三菱化学(株)製のカーボンブラック)3 g、水17 gおよびイソプロピルアルコール15 gをよく混合し、これに、1.25mmジルコニアビーズ180 gを加え、ペイントコンディショナーで1時間分散させた。ジルコニアビーズを濾過除去することによって、カーボンブラックを分散した感光性組成物の塗布液を得た。

【0076】B4ワイドサイズで厚さ0.3mm厚のアルミニウム板をナイロンブラシと400メッシュのパミストンの水懸濁液を用いて、その表面を砂目立てし、次いで20%硫酸電解液中、電流密度2 A/dm<sup>2</sup>で陽極酸化処理して、2.7 g/m<sup>2</sup>の酸化被膜を形成した後、水洗し、乾燥させて支持体を得た。

【0077】この支持体に、先の塗布液を5番のパーコーターを用いて塗布した後、60℃で4分間乾燥させて、膜厚2マイクロメートルの本発明の平版印刷版原版を得た。この平版印刷版原版を用い、近赤外線半導体レーザーを搭載したテスト露光機(波長830 nm、最大

出力1W、ライン電子(株)製)にて照射量を変えながら画像露光を行った。レーザー口径はピークにおける強度の $1/e^2$ で $17\mu\text{m}$ であった。画像露光後、ポジ型PS版用現像液「PD-1」(コダックポリクロームグラフィックス(株)製)1:99希釈溶液を用いて30℃で30秒間浸漬して現像を行い、さらに、水洗した後、乾燥させた。この平版印刷版原版の感度は、 $180\text{mJ}/\text{cm}^2$ であり、非画像部はきれいに剥離した。また、この平版印刷版原版を温度60℃、湿度75%の恒温恒湿器に静置し、15時間経過した後の現像性に変化はなく、非画像部の汚れも見られなかった。結果を表1および表2にまとめた。

【0078】<実施例2>合成例5で得た水性樹脂組成物(E)の水分散体31.2g、「カーボンブラックMA-100」(三菱化学(株)製のカーボンブラック)3g、水17gおよびイソプロピルアルコール15gをよく混合し、これに、1.25mmジルコニアビーズ180gを加え、ペイントコンディショナーで1時間分散させた。ジルコニアビーズを濾過除去することによって、カーボンブラックを分散した感光性組成物の塗布液を得た。

【0079】B4ワイドサイズで厚さ0.3mm厚のアルミニウム板をナイロンブラシと400メッシュのパミストンの水懸濁液を用いて、その表面を砂目立てし、次いで20%硫酸電解液中、電流密度 $2\text{A}/\text{dm}^2$ で陽極酸化処理して、 $2.7\text{g}/\text{m}^2$ の酸化被膜を形成した後、水洗し、乾燥させて支持体を得た。

【0080】この支持体に、先の塗布液を5番のパーコーターを用いて塗布した後、60℃で4分間乾燥させて、膜厚2マイクロメートルの本発明の平版印刷版原版を得た。この平版印刷版原版を用い、近赤外線半導体レーザーを搭載したテスト露光機(波長830nm、最大出力1W、ライン電子(株)製)にて照射量を変えながら画像露光を行った。レーザー口径はピークにおける強度の $1/e^2$ で $17\mu\text{m}$ であった。画像露光後、ポジ型PS版用現像液「PD-1」(コダックポリクロームグラフィックス(株)製)1:99希釈溶液を用いて30℃で30秒間浸漬して現像を行い、さらに、水洗した後、乾燥させた。この平版印刷版原版の感度は、 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ であり、非画像部はきれいに剥離した。また、この平版印刷版原版を温度60℃、湿度75%の恒温恒湿器に静置し、15時間経過した後の現像性に変化はなく、非画像部の汚れも見られなかった。結果を表1および表2にまとめた。

【0081】<実施例3>合成例5で得た水性樹脂組成物(E)の水分散体28.76g、合成例6で得たアクリル水溶性樹脂3.7g、「カーボンブラックMA-100」(三菱化学(株)製のカーボンブラック)3g、水23.54gおよびイソプロピルアルコール16gをよく混合し、これに、1.25mmジルコニアビーズ1

80gを加え、ペイントコンディショナーで1時間分散させた。ジルコニアビーズを濾過除去することによって、カーボンブラックを分散した感光性組成物の塗布液を得た。

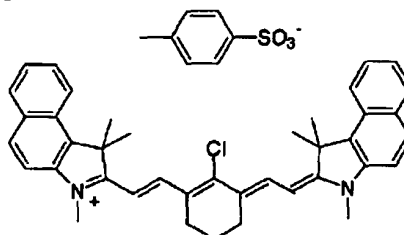
【0082】B4ワイドサイズで厚さ0.3mm厚のアルミニウム板をナイロンブラシと400メッシュのパミストンの水懸濁液を用いて、その表面を砂目立てし、次いで20%硫酸電解液中、電流密度 $2\text{A}/\text{dm}^2$ で陽極酸化処理して、 $2.7\text{g}/\text{m}^2$ の酸化被膜を形成した後、水洗し、乾燥させて支持体を得た。

【0083】この支持体に、先の塗布液を5番のパーコーターを用いて塗布した後、60℃で4分間乾燥させて、膜厚2マイクロメートルの本発明の平版印刷版原版を得た。この平版印刷版原版を用い、近赤外線半導体レーザーを搭載したテスト露光機(波長830nm、最大出力1W、ライン電子(株)製)にて照射量を変えながら画像露光を行った。レーザー口径はピークにおける強度の $1/e^2$ で $17\mu\text{m}$ であった。画像露光後、ポジ型PS版用現像液「PD-1」(コダックポリクロームグラフィックス(株)製)1:99希釈溶液を用いて30℃で30秒間浸漬して現像を行い、さらに、水洗した後、乾燥させた。この平版印刷版原版の感度は、 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ であり、非画像部はきれいに剥離した。また、この平版印刷版原版を温度60℃、湿度75%の恒温恒湿器に静置し、15時間経過した後の現像性に変化はなく、非画像部の汚れも見られなかった。結果を表1および表2にまとめた。

【0084】<実施例4>合成例5で得た水性樹脂組成物(E)の水分散体13g、下記の構造式を有する赤外線吸収剤0.37g、水9.92gおよびイソプロピルアルコール5.37gをよく混合し、これに、1.25mmジルコニアビーズ180gを加え、ペイントコンディショナーで1時間分散させた。ジルコニアビーズを濾過除去することによって、赤外線吸収剤を分散した感光性組成物の塗布液を得た。

【0085】

【化1】



【0086】B4ワイドサイズで厚さ0.3mm厚のアルミニウム板をナイロンブラシと400メッシュのパミストンの水懸濁液を用いて、その表面を砂目立てし、次いで20%硫酸電解液中、電流密度 $2\text{A}/\text{dm}^2$ で陽極酸化処理して、 $2.7\text{g}/\text{m}^2$ の酸化被膜を形成した後、水洗し、乾燥させて支持体を得た。

【0087】この支持体に、先の塗布液を5番のパークターを用いて塗布した後、60℃で4分間乾燥させて、膜厚2マイクロメートルの本発明の平版印刷版原版を得た。この平版印刷版原版を用い、近赤外線半導体レーザーを搭載したテスト露光機（波長830nm、最大出力1W、ライン電子（株）製）にて照射量を変えながら画像露光を行った。レーザー口径はピークにおける強度の $1/e^2$ で17μmであった。画像露光後、ポジ型PS版用現像液「PD-1」（コダックポリクロームグラフィックス（株）製）1：99希釈溶液を用いて30℃で30秒間浸漬して現像を行い、さらに、水洗した後、乾燥させた。この平版印刷版原版の感度は、170mJ/cm<sup>2</sup>であり、非画像部はきれいに剥離した。また、この平版印刷版原版を温度60℃、湿度75%の恒温恒湿器に静置し、15時間経過した後の現像性に変化はなく、非画像部の汚れも見られなかった。結果を表1および表2にまとめた。

【0088】＜実施例5＞実施例4で得た平版印刷版原版を用い、近赤外線半導体レーザーを搭載した露光機トレンドセッター3244F（Creo社製）にて画像露光を行った。次いで、画像露光後、ポジ型PS版用現像液「PD-1」（コダックポリクロームグラフィックス（株）製）1：99希釈溶液を用いて30℃で30秒間浸漬して現像を行い、さらに、水洗した後、乾燥させることで、コンピュータ上の画像が版上に形成された印刷版が得られた。また、この平版印刷版原版を温度60℃、湿度75%の恒温恒湿器に静置し、15時間経過した後の現像性に変化はなく、非画像部の汚れも見られなかった。結果を表1および表2にまとめた。

【0089】＜比較例1＞合成例1で得た水性樹脂組成物（A）の水分散体31.2g、「カーボンブラックMA-100」（三菱化学（株）製のカーボンブラック）3g、水17gおよびイソプロピルアルコール15gをよく混合し、これに、1.25mmジルコニアビーズ180gを加え、ペイントコンディショナーで1時間分散させた。しかし、水性樹脂組成物（A）と「カーボンブラックMA-100」の分散液は、凝固し、分散安定化した感光性組成物の塗布液は得られなかった。結果を表1および表2にまとめた。

【0090】＜比較例2＞合成例5で得た水性樹脂組成物（E）の水分散体15.58g、合成例6で得たアクリル水溶性樹脂24g、「カーボンブラックMA-100」（三菱化学（株）製のカーボンブラック）3g、水16.42gおよびイソプロピルアルコール16gをよく混合し、これに、1.25mmジルコニアビーズ180gを加え、ペイントコンディショナーで1時間分散させた。ジルコニアビーズを濾過除去することによって、カーボンブラックを分散した感光性組成物の塗布液を得た。

【0091】B4ワイドサイズで厚さ0.3mm厚のア

ルミニウム板をナイロンブラシと400メッシュのパミストンの水懸濁液を用いて、その表面を砂目立てし、次いで20%硫酸電解液中、電流密度2A/dm<sup>2</sup>で陽極酸化処理して、2.7g/m<sup>2</sup>の酸化被膜を形成した後、水洗し、乾燥させて支持体を得た。

【0092】この支持体に、先の塗布液を5番のパークターを用いて塗布した後、60℃で4分間乾燥させて、膜厚2マイクロメートルの平版印刷版原版を得た。この平版印刷版原版を用い、近赤外線半導体レーザーを搭載したテスト露光機（波長830nm、最大出力1W、ライン電子（株）製）にて照射量を変えながら画像露光を行った。レーザー口径はピークにおける強度の $1/e^2$ で17μmであった。画像露光後、ポジ型PS版用現像液「PD-1」（コダックポリクロームグラフィックス（株）製）1：99希釈溶液を用いて30℃で30秒間浸漬して現像を行い、さらに、水洗した後、乾燥させた。この平版印刷版原版の感度は、170mJ/cm<sup>2</sup>であり、非画像部はきれいに剥離した。また、この平版印刷版原版を温度60℃、湿度75%の恒温恒湿器に静置し、15時間経過した後、現像を行ったが、非画像部が除去できなかった。結果を表1および表2にまとめた。

【0093】＜比較例3＞合成例2で得た水性樹脂組成物（B）の水分散体31.16g、水12.84gおよびイソプロピルアルコール16gの溶液に、攪拌しながら、15gのカーボンブラックの水中20重量%分散液、5gの98%加水分解されたポリ酢酸ビニルの20重量%溶液を連続的に加えることで、カーボンブラックが分散した感光性組成物の塗布液を得た。

【0094】B4ワイドサイズで厚さ0.3mm厚のアルミニウム板をナイロンブラシと400メッシュのパミストンの水懸濁液を用いて、その表面を砂目立てし、次いで20%硫酸電解液中、電流密度2A/dm<sup>2</sup>で陽極酸化処理して、2.7g/m<sup>2</sup>の酸化被膜を形成した後、水洗し、乾燥させて支持体を得た。

【0095】この支持体に、先の塗布液を5番のパークターを用いて塗布した後、60℃で4分間乾燥させて、膜厚2マイクロメートルの平版印刷版原版を得た。この平版印刷版原版を用い、近赤外線半導体レーザーを搭載したテスト露光機（波長830nm、最大出力1W、ライン電子（株）製）にて照射量を変えながら画像露光を行った。レーザー口径はピークにおける強度の $1/e^2$ で17μmであった。画像露光後、ポジ型PS版用現像液「PD-1」（コダックポリクロームグラフィックス（株）製）1：99希釈溶液を用いて30℃で30秒間浸漬して現像を行ったが、非画像部が除去できなかった。結果を表1および表2にまとめた。

【0096】＜比較例4＞合成例3で得られたアクリル水性樹脂組成物（C）2.92gおよび水8.33gに、攪拌しながら、5.83gのカーボンブラックの水

中15%重量分散液、57.92gの水および25gの98%加水分解されたポリ酢酸ビニルの2重量%溶液を連続的に加えることで、カーボンブラックが分散した感光性組成物の塗布液を得た。

【0097】B4ワイドサイズで厚さ0.3mm厚のアルミニウム板をナイロンブラシと400メッシュのパミストンの水懸濁液を用いて、その表面を砂目立てし、次いで20%硫酸電解液中、電流密度2A/dm<sup>2</sup>で陽極酸化処理して、2.7g/m<sup>2</sup>の酸化被膜を形成した後、水洗し、乾燥させて支持体を得た。

【0098】この支持体に、先の塗布液を20番のバーコーターを用いて塗布した後、60℃で4分間乾燥させて、膜厚2マイクロメートルの本発明の平版印刷版原版を得た。この平版印刷版原版を用い、近赤外線半導体レーザーを搭載したテスト露光機（波長830nm、最大出力1W、ライン電子（株）製）にて照射量を変えながら画像露光を行った。レーザー口径はピークにおける強度の1/e<sup>2</sup>で17μmであった。画像露光後、水を用いて30℃で60秒間浸漬して現像を行い、さらに、水洗した後、乾燥させた。この平版印刷版原版の感度は、1200mJ/cm<sup>2</sup>であり、非画像部はきれいに剥離した。また、この平版印刷版原版を温度60℃、湿度75%の恒温恒湿器に印刷版原版を静置し、15時間経過した後の印刷版原版は、非画像部が除去できなかった。結果を表1および表2にまとめた。

【0099】＜比較例5＞合成例3で得た水性樹脂組成物（C）の水分散体9.09g、7.5gの98%加水

分解されたポリ酢酸ビニルの20重量%溶液、赤外線吸収剤0.37g、水4.55gおよびイソプロピルアルコール5.37gをよく混合し、これに、1.25mmジルコニアビーズ180gを加え、ペイントコンディショナーで1時間分散させた。しかし、水性樹脂組成物（C）と赤外線吸収剤の分散液は、凝固し、分散安定化した感光性組成物の塗布液は得られなかった。結果を表1および表2にまとめた。

【0100】（印刷テスト）実施例1～5、比較例2および4で得た平版印刷版原版を、テスト露光機（波長830nm、最大出力1W、ライン電子（株）製）を用い、それぞれの平版印刷版原版が必要とする感度のエネルギー量にて画像を書き込み、その後、実施例と同様の条件で現像処理し、水洗し、乾燥させて印刷刷版を得た。このようにして得られた印刷刷版と実施例5で得られた印刷刷版を、それぞれ印刷機（TOKO 820L：東京航空計器社製）に装着し、印刷テストを実施した。印刷速度：3000枚/時間、印刷用紙：十条ダイヤコートB4、インキ：GEOS-G紅S（大日本インキ化学工業（株）製）、湿し水：NA108W（1：50希釈、大日本インキ化学工業（株）製）の印刷条件下、6000枚の印刷テストを実施した結果を表2にまとめて示した。実施例1～5の印刷刷版を用いて得られた印刷物6000枚は、品質などの問題もなく、良好な印刷物であった。

【0101】

【表1】

	樹脂微粒子		水溶性樹脂		
	アニオン性基量 (ミリモル/ 樹脂100g)	中和の有無	含有量 (wt%)	アニオン性基 の有無	中和の有無
実施例1	124.7	有り	7.7	有り	有り
実施例2	124.7	有り	7.7	有り	有り
実施例3	124.7	有り	7.7	有り	有り
実施例4	124.7	有り	7.7	有り	有り
実施例5	124.7	有り	7.7	有り	有り
比較例1	124.7	無し	0.3	—	—
比較例2	124.7	有り	53.8	有り	有り
比較例3	124.7	無し	7.7	無し	無し
比較例4	0	—	36.7	無し	無し
比較例5	0	—	30.0	無し	無し

【0102】

【表2】

	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	保存安定性	印刷テスト
実施例1	180	良好	良好
実施例2	200	良好	良好
実施例3	200	良好	良好
実施例4	170	良好	良好
実施例5	—	良好	良好
比較例1	塗布液凝固	—	—
比較例2	170	非画像部現像不良	良好
比較例3	非画像部現像不良	—	—
比較例4	1200	非画像部現像不良	千枚で×
比較例5	塗布液凝固	—	—

## 【0103】

【発明の効果】以上、説明したように、本発明の感光性組成物は、微粒子(a)、水溶性樹脂(b)のいずれも中和されたアニオン性基を有することから、レーザー光で画像書き込みが可能であり、画像欠損がなく、高い解像性を有し、非画像部の現像性が良好で、高感度であり、かつ保存安定性も良好な平版印刷版原版の感光層に好適に用いることができる。

【0104】また、前記水性樹脂組成物が、アニオン性基を有し、かつ熱融着性を示す樹脂からなる微粒子(a')に塩基性化合物を加えることによって得られた水性樹脂組成物であれば、水性樹脂組成物を容易に得ることができ、水溶性樹脂(b)の含有量を、塩基性化合物の種類、量により容易に調整できる。また、前記アニオン性基を有し、かつ熱融着性を示す樹脂からなる微粒子(a')が、乳化重合により得られた微粒子であれば、微粒子にアニオン性基、あるいは、その他の官能基を容易に導入でき、T<sub>g</sub>の制御が容易である。

【0105】また、前記熱融着性を示す樹脂のガラス転移温度が、50～150℃の範囲にあれば、保存安定性に優れ、かつ少ないエネルギー量で微粒子(a)同士の溶融、融着が可能となる。また、前記微粒子(a)また

は微粒子(a')を構成する樹脂が、樹脂固形分100g当たり35～530ミリモルのアニオン性基を有する樹脂であれば、非画像部の現像性が良好となる。また、微粒子(a)または微粒子(a')を容易に得ることができる。また、前記中和されたアニオン性基を有し、かつ熱融着性を示す樹脂からなる微粒子(a)が、内部架橋された微粒子であれば、耐刷性、保存安定性、感度等が向上する。

【0106】また、本発明の平版印刷版原版は、親水性表面を有する支持体表面に、本発明の感光性組成物からなる感光層を設けたものである。レーザー書き込み後、予備加熱なしで製版が可能であり、感度、保存安定性、耐刷性のいずれも良好である。また、本発明の画像形成方法は、本発明の平版印刷版原版の感光層にレーザー光を用いて画像を形成した後、塩基性の水溶液または水を用いて現像する方法である。画像欠損がなく、解像度の高い画像部および汚れのない非画像部を有し、耐刷性に優れた印刷版を容易に得ることができる。また、本発明の画像形成方法においては、前記レーザー光として、760～3000nmの範囲に最大強度を有するレーザー光を用いれば、平版印刷版原版を明室で取り扱うことができるようになる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
C O 8 L 101/14		C O 8 L 101/14	
G O 3 F 7/00	5 0 3	G O 3 F 7/00	5 0 3
7/032		7/032	
(72) 発明者 渡辺 泰之		(72) 発明者 早川 英次	
千葉県千葉市花見川区瑞穂2-1-1-20		栃木県宇都宮市住吉町15-1	
-1409		(72) 発明者 小江 紘司	
(72) 発明者 児島 靖彦		埼玉県北本市東間5-90	
埼玉県鴻巣市赤見台1-14-3-403			

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA04 AB03 AC08  
AD01 BJ09 CA41 CB06 CB10  
CB13 CB42 CB43 CB60 CC11  
CC17 CC20 DA17 FA17  
2H084 AA14 AA30 AE05 BB04 CC05  
2H096 AA06 BA06 CA03 EA04 EA23  
GA08  
2H114 AA04 AA23 AA24 BA01 DA03  
DA04 DA25 DA73 DA78 EA01  
EA03 EA05 FA18 GA03 GA09  
GA34 GA38  
4J002 BC01X BC04W BC12W BF02W  
BF02X BG01W BG01X BG04W  
BG04X BG05W BG05X BG06W  
BG06X BG07W BG07X BG13W  
BH02W BQ00W DA036 EE056  
EQ016 EZ006 FD096 FD156  
GP03